

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-017890

(43)Date of publication of application : 26.01.1993

(51)Int.Cl.

C25B 11/04

(21)Application number : 03-169844

(71)Applicant : LINES:KK

(22)Date of filing : 10.07.1991

(72)Inventor : HAYASHI TOKIAKI

HIDA SHUJI

KUROSAWA SUSUMU

(54) ELECTROLYTIC ELECTRODE MATERIAL AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To realize an electrode material showing high current efficiency even in a low anode potential and furthermore having durability by forming an amorphous alloy material subjected to surface activating treatment on the surface of a metallic base material.

CONSTITUTION: An amorphous alloy layer obtd. by incorporating either or both elements of nitrogen and oxygen into an alloy of at least one kind among iron group elements, at least one kind of metallic elements selected from Ti, Zr, Nb and Ta and at least one kind among platinum group elements is formed on a metallic base material, and the above amorphous alloy layer is subjected to surface activating treatment.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.09.1991

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 11.07.1995

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Electrolysis electrode material characterized by having formed the amorphous alloy layer which made the element of either nitrogen and oxygen and both contain on the surface of the metal base into the alloy of at least one or more sorts of iron family elements, at least one or more sorts of metallic elements chosen from Ti, Zr, Nb, and Ta, and at least one or more sorts of platinum group metals, and performing surface activity-ized processing to said amorphous alloy layer.

[Claim 2] Electrolysis electrode material according to claim 1 characterized by forming the ion-implantation layer which has at least one or more sorts of elements chosen as an interface with the amorphous alloy layer of said metal base from Ti, Zr, Nb, Ta, and iron family elements.

[Claim 3] On the surface of a metal base, at least one or more sorts of iron family elements, Ti, Zr, The process which forms an amorphous alloy layer by vapor-depositing at least one or more sorts of metallic elements and at least one or more sorts of platinum group metals which are chosen from Nb and Ta in the ambient atmosphere containing the element of either nitrogen and oxygen and both, The manufacture approach of the electrolysis electrode material according to claim 1 characterized by providing the process which performs surface activity-ized processing to said amorphous alloy layer.

[Claim 4] At the same time it vapor-deposits at least one or more sorts of iron family elements, at least one or more sorts of metallic elements chosen from Ti, Zr, Nb, and Ta, and at least one or more sorts of platinum group metals in the ambient atmosphere containing the element of either nitrogen and oxygen and both on the surface of a metal base Said iron family elements, a metallic element, The manufacture approach of the electrolysis electrode material according to claim 1 characterized by providing the process which forms an amorphous alloy layer by the ion beam mixing method which irradiates platinum group metals or the ion of inert gas, and the process which performs surface activity-ized processing to said amorphous alloy layer.

[Claim 5] On the surface of a metal base, at least one or more sorts of iron family elements, Ti, Zr, The process which forms an amorphous alloy layer by the ion beam mixing method which irradiates the ion of the element of either nitrogen and oxygen and both at the same time it vapor-deposits at least one or more sorts of metallic elements and at least one or more sorts of platinum group metals which are chosen from Nb and Ta, The manufacture approach of the electrolysis electrode material according to claim 1 characterized by providing the process which performs surface activity-ized processing to said amorphous alloy layer.

[Claim 6] The manufacture approach of the electrolysis electrode material of claim 3 characterized by irradiating the ion of at least one or more sorts of platinum group metals at said amorphous alloy layer before performing surface activity-ized processing after forming an amorphous alloy layer on the surface of a metal base thru/or claim 5 given in any 1 term.

[Claim 7] The manufacture approach of the electrolysis electrode material of claim 3 characterized by irradiating the ion of at least one or more sorts of elements chosen as this base material front face from Ti, Zr, Nb, Ta, and iron family elements in advance of formation of an amorphous alloy layer on a metal base front face, and forming an ion-implantation layer thru/or claim 6 given in any 1 term.

[Claim 8] Electrolysis electrode material characterized by having formed the amorphous alloy layer which has the ion-implantation layer of at least one or more sorts of platinum group metals on a front

face on the surface of the metal base into the alloy of at least one or more sorts of iron family elements, and at least one or more sorts of metallic elements chosen from Ti, Zr, Nb, and Ta, including the element of either nitrogen and oxygen and both, and performing surface activity-ized processing to said amorphous alloy layer further.

[Claim 9] After forming an amorphous alloy layer by vapor-depositing at least one or more sorts of iron family elements, and at least one or more sorts of metallic elements chosen from Ti, Zr, Nb, and Ta in the ambient atmosphere containing the element of either nitrogen and oxygen and both on the surface of a metal base, The manufacture approach of the electrolysis electrode material according to claim 8 characterized by providing the process which irradiates the ion of at least one or more sorts of platinum group metals at this amorphous alloy layer, and the process which performs surface activity-ized processing to said amorphous alloy layer.

[Claim 10] At the same time it vapor-deposits at least one or more sorts of iron family elements, and at least one or more sorts of metallic elements chosen from Ti, Zr, Nb, and Ta in the ambient atmosphere containing the element of either nitrogen and oxygen and both on the surface of a metal base Said iron family elements, The process which irradiates the ion of at least one or more sorts of platinum group metals at this amorphous alloy layer after forming an amorphous alloy layer by the ion beam mixing method which irradiates the ion of a metallic element or inert gas, The manufacture approach of the electrolysis electrode material according to claim 8 characterized by providing the process which performs surface activity-ized processing to said amorphous alloy layer.

[Claim 11] On the surface of a metal base, at least one or more sorts of iron family elements, Ti, Zr, After forming an amorphous alloy layer by the ion beam mixing method which irradiates the ion of the element of either nitrogen and oxygen and both at the same time it vapor-deposits at least one or more sorts of metallic elements chosen from Nb and Ta, The manufacture approach of the electrolysis electrode material according to claim 8 characterized by providing the process which irradiates the ion of at least one or more sorts of platinum group metals at this amorphous alloy layer, and the process which performs surface activity-ized processing to said amorphous alloy layer.

[Claim 12] The manufacture approach of the electrolysis electrode material of claim 9 characterized by irradiating the ion of at least one or more sorts of elements chosen as this base material front face from Ti, Zr, Nb, Ta, and iron family elements in advance of formation of an amorphous alloy layer on a metal base front face, and forming an ion-implantation layer thru/or claim 11 given in any 1 term.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to electrolysis electrode material and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] For example, the approach of preventing electrolyzing seawater, generating a hypochlorous acid (NaClO) and a channel being blocked by sterilization of the cooling water of a plant, sewerage, etc. by the marine organism using this seawater is adopted widely. In this electrolysis, although chlorine is generated in an anode plate and a sodium hypochlorite is generated, since it is easy to cause oxygen evolution simultaneously, the electrode material used for electrolysis is put to an intense corrosive environment, and, moreover, high electrode activity is searched for. As a crystalline substance metal which bears this environment, the platinum metal is used conventionally. However, since the platinum metal is expensive, development of other alternate material is demanded from a viewpoint of profitability.

[0003] Since it is such, manufacturing electrolysis electrode material with an amorphous alloy is examined. There are some amorphous alloys which have very high corrosion resistance, and it is known that corrosion degradation can be controlled also under the environment containing chlorine. However, since the amorphous alloy is made with the melt quenching method, it is usually geometrically restrained by a thin band, a thin line, powder, etc. from the technique. For this reason, it was difficult to manufacture the target electrolysis electrode material.

[0004] Although Ti system electrolysis electrode material which, on the other hand, covered Ti base material with high activity with the alloy layer which consists of Pt-Ir was known, there was a problem that current efficiency stopped to about 80%. Moreover, Ti system electrolysis electrode material which covered Ti base material with the oxide layer which consists of the ruthenium oxide, the oxidization iridium, or the tin oxide which is high activity was known, in this electrode material, although 85% or more of current efficiency was shown, aging by balking from the base material of said oxide film was accepted, and there was a problem that high current efficiency was realizable only in early stages of an activity.

[0005] These people found out high current efficiency being shown in anode potential with the comparatively low electrolysis electrode material which formed the amorphous alloy layer which consists of an alloy of iron family elements, bulb metal (Ti, Zr, Nb, Ta), and platinum group metals on the surface of a metal base that said problem should be solved, and excelling in corrosion resistance and endurance, and already proposed about the manufacture approach (JP,3-6234,B).

[0006] However, although said electrolysis electrode material has corrosion resistance and endurance excellent in the amorphous alloy layer itself, a pinhole may generate it at the time of this alloy stratification in the production process. In this way, in the electrolysis electrode material which the pinhole generated in the amorphous alloy layer, when the electrolytic solution invades through a pinhole while in use, corrosion advances by the interface of a metal base and an amorphous alloy layer exfoliates from this metal base. For this reason, there was a trouble that the electrolysis electrode material which has the corrosion resistance and endurance which may be satisfied enough was not necessarily obtained.

[0007] This invention tends to offer the electrolysis electrode material which has the corrosion

resistance and endurance which were made in order to solve the conventional trouble, show high current efficiency in comparatively low anode potential, and may be satisfied enough, and its manufacture approach.

[0008]

[Means for Solving the Problem] This invention is electrolysis electrode material characterized by having formed the amorphous alloy layer which made the element of either nitrogen and oxygen and both contain on the surface of the metal base into the alloy of at least one or more sorts of iron family elements, at least one or more sorts of metallic elements chosen from Ti, Zr, Nb, and Ta, and at least one or more sorts of platinum group metals, and performing surface activity-ized processing to said amorphous alloy layer. Fe, nickel, and Co can be mentioned as said iron family elements. As said platinum group metals, Pt, Pd, Ir, Rh, Ru, and Os can be mentioned.

[0009] In the alloy which forms said amorphous alloy layer, said nitrogen and the carbon other than oxygen may be contained. As a means of surface activity-ized processing of said amorphous alloy layer, a means to process an amorphous alloy layer from an acid can be mentioned.

[0010] In an interface with the amorphous alloy layer of said metal base, it permits that the ion-implantation layer which has at least one or more sorts of elements chosen from Ti, Zr, Nb, Ta, and iron family elements is formed. The electrolysis electrode material mentioned above can be manufactured by three approaches explained below.

[0011] (1) Form an amorphous alloy layer by vapor-depositing said iron family elements, a metallic element, and platinum group metals in the ambient atmosphere containing the element of either nitrogen and oxygen and both on the surface of a metal base. As said vacuum evaporatio~~no~~ means, although various kinds of vacuum deposition can be adopted, the ion beam spatter method for having used the vacuum deposition or the target by the electron beam in which especially membrane formation of whenever [high vacuum] is possible is desirable. It continues and electrolysis electrode material is manufactured by performing surface activity-ized processing to said amorphous alloy layer.

[0012] (2) Form an amorphous alloy layer by the ion beam mixing method which irradiates said iron family elements, a metallic element, platinum group metals, or the ion of inert gas at the same time it vapor-deposits said iron family elements, a metallic element, and platinum group metals in the ambient atmosphere containing the element of either nitrogen and oxygen and both on the surface of a metal base. It continues and electrolysis electrode material is manufactured by performing surface activity-ized processing to said amorphous alloy layer.

[0013] (3) Form an amorphous alloy layer by the ion beam mixing method which irradiates the ion of the element of either nitrogen and oxygen and both at the same time it vapor-deposits said iron family elements, a metallic element, and platinum group metals on the surface of a metal base. It continues and electrolysis electrode material is manufactured by performing surface activity-ized processing to said amorphous alloy layer.

[0014] The above (1) In the approach of - (3), after forming an amorphous alloy layer in a metal base front face, before performing surface activity-ized processing, it permits irradiating the ion of said platinum group metals and forming an ion-implantation layer in said amorphous alloy layer.

[0015] Moreover, in the approach of aforementioned (1) - (3), it permits irradiating the ion of at least one or more sorts of elements chosen as this base material front face from Ti, Zr, Nb, Ta, and iron family elements in advance of formation of an amorphous alloy layer on a metal base front face, and forming an ion-implantation layer.

[0016] On the other hand, another invention concerning this invention At least one or more sorts of iron family elements and Ti, The element of either nitrogen and oxygen and both is included in an alloy with at least one or more sorts of metallic elements chosen from Zr, Nb, and Ta. And it is the electrolysis electrode material characterized by having formed in the front face the amorphous alloy layer which has the ion-implantation layer of at least one or more sorts of platinum group metals on the surface of the metal base, and performing surface activity-ized processing to said amorphous alloy layer further. This electrolysis electrode material can be manufactured by three approaches explained below.

[0017] (a) Irradiate the ion of said platinum group metals at this amorphous alloy layer after forming an amorphous alloy layer by vapor-depositing said iron family elements and metallic element in the

ambient atmosphere containing the element of either nitrogen and oxygen and both on the surface of a metal base. It continues and electrolysis electrode material is manufactured by performing surface activity-ized processing to said amorphous alloy layer.

[0018] (b) Irradiate the ion of said platinum group metals at this amorphous alloy layer after forming an amorphous alloy layer by the ion beam mixing method which irradiates the ion of said iron family elements, a metallic element, or inert gas at the same time it vapor-deposits said iron family elements and metallic element in the ambient atmosphere containing the element of either nitrogen and oxygen and both on the surface of a metal base. It continues and electrolysis electrode material is manufactured by performing surface activity-ized processing to said amorphous alloy layer.

[0019] (c) Irradiate the ion of said platinum group metals at this amorphous alloy layer after forming an amorphous alloy layer by the ion beam mixing method which irradiates the ion of the element of either nitrogen and oxygen and both at the same time it vapor-deposits said iron family elements and metallic element on the surface of a metal base. It continues and electrolysis electrode material is manufactured by performing surface activity-ized processing to said amorphous alloy layer.

[0020] The above (a) In the approach of - (c), it permits irradiating the ion of at least one or more sorts of elements chosen as this base material front face from Ti, Zr, Nb, Ta, and iron family elements in advance of formation of an amorphous alloy layer on a metal base front face, and forming an ion-implantation layer.

[0021]

[Function] According to this invention, at least one or more sorts of iron family elements, Ti, Zr, The amorphous alloy layer which made the element of either nitrogen and oxygen and both contain is formed on the surface of a metal base into the alloy of at least one or more sorts of metallic elements and at least one or more sorts of platinum group metals which are chosen from Nb and Ta. And by performing surface activity-ized processing to said amorphous alloy layer, high current efficiency can be shown in comparatively low anode potential, and the electrolysis electrode material which has the outstanding corrosion resistance and endurance can be obtained.

[0022] That is, by making said amorphous alloy layer contain the element of either nitrogen and oxygen and both, generating of the pinhole defect at the time of this alloy stratification can be controlled, and a good thick film can be formed. In this way, by processing the formed amorphous alloy layer from an acid, in this alloy front face, it is not corroded, but only other metal components are corroded and eluted in alternative and homogeneity, and platinum group elements expose platinum group elements to homogeneity on a front face. That is, surface activity-ized processing is performed to said amorphous alloy layer. Consequently, surface activity is very high and it can form on a base material front face by making an amorphous alloy layer without a pinhole defect into an electrode layer. Therefore, high current efficiency is shown in comparatively low anode potential, and the outstanding corrosion resistance and endurance are given and the electrolysis electrode material of an arbitration configuration without still more geometrical constraint can be obtained.

[0023] Furthermore, if the ion-implantation layer which has at least one or more sorts of elements chosen as an interface with the amorphous alloy layer of said metal base from Ti, Zr, Nb, Ta, and iron family elements is formed, the electrolysis electrode material whose adhesion of a metal base and an amorphous alloy layer improved further according to the structure from which the component presentation changed in the placing effectiveness of an ion implantation and the depth direction of a base material gradually can be obtained.

[0024] By vapor-depositing said iron family elements, a metallic element, and platinum group metals in the ambient atmosphere containing the element of either nitrogen and oxygen and both on the surface of a metal base, by forming an amorphous alloy layer, an amorphous alloy layer is made to contain the element of either nitrogen and oxygen and both, and, according to the approach of the above (1), generating of the pinhole defect at the time of this alloy stratification can be controlled. In this way, by performing surface activity-ized processing to the formed amorphous alloy layer, high current efficiency is shown in comparatively low anode potential, and the outstanding corrosion resistance and endurance are given and the electrolysis electrode material of an arbitration configuration without still more geometrical constraint can be manufactured.

[0025] According to the approach of the above (2), while vapor-depositing in the ambient atmosphere containing the element of either nitrogen and oxygen and both, by forming an

amorphous alloy layer by the ion beam mixing method which irradiates said iron family elements, a metallic element, platinum group metals, or the ion of inert gas, an amorphous alloy layer is made to contain the element of either nitrogen and oxygen and both, and generating of the pinhole defect at the time of this alloy stratification can be controlled. Furthermore, it can improve and, moreover, the eburnation of this alloy layer, smoothing, etc. become easy to attain the adhesion over the base material of an amorphous alloy layer by ion beam mixing. For this reason, the electrolysis electrode material which was more excellent in corrosion resistance and endurance with high activity can be manufactured.

[0026] According to the approach of the above (3), while vapor-depositing, by forming an amorphous alloy layer by the ion beam mixing method which irradiates the ion of the element of either nitrogen and oxygen and both, an amorphous alloy layer is made to contain the element of either nitrogen and oxygen and both, and generating of the pinhole defect at the time of this alloy stratification can be controlled. Furthermore, it can improve and, moreover, the eburnation of this alloy layer, smoothing, etc. become easy to attain the adhesion over the base material of an amorphous alloy layer by ion beam mixing. For this reason, the electrolysis electrode material which was more excellent in corrosion resistance and endurance with high activity can be manufactured.

[0027] The above (1) In the approach of - (3), if the ion of said platinum group metals is irradiated at said amorphous alloy layer before performing surface activity-ized processing after forming said amorphous alloy layer, while carrying out enrichment of the amount of platinum group metals of the surface of an amorphous alloy layer and being able to carry out high activation, the amount of the total used of platinum group metals is reduced, and a manufacturing cost can be reduced.

[0028] Moreover, if the ion of at least one or more sorts of metallic elements chosen as a metal base front face from Ti, Zr, Nb, Ta, and iron family elements is irradiated in advance of formation of said amorphous alloy layer in the approach of aforementioned (1) - (3) Since a component presentation can form the ion-implantation layer (volume phase) which was excellent in the adhesion which has the structure which changed gradually in the placing effectiveness of an ion implantation, and the depth direction of a base material, The electrolysis electrode material to which peeling resistance was further rich in the front face often [adhesion] and on the whole in the amorphous alloy layer which platinum group elements exposed to homogeneity can be manufactured to a base material by forming an amorphous layer next and processing from an acid.

[0029] On the other hand, according to another invention concerning this invention, the amorphous alloy layer which has the ion-implantation layer of at least one or more sorts of platinum group metals on a front face is formed on the surface of a metal base into the alloy of at least one or more sorts of iron family elements, and at least one or more sorts of metallic elements chosen from Ti, Zr, Nb, and Ta, including the element of either nitrogen and oxygen and both, and surface activity-ized processing is further performed to said amorphous alloy layer. Thereby, like the electrolysis electrode material of invention mentioned above, high current efficiency can be shown in comparatively low anode potential, and the electrolysis electrode material which has the outstanding corrosion resistance and endurance can be obtained.

[0030] Like the approach of (1) - (3) (aforementioned [a]) which was mentioned above according to the approach of - (c), high current efficiency is shown in comparatively low anode potential, and the outstanding corrosion resistance and endurance are given and the electrolysis electrode material of an arbitration configuration without still more geometrical constraint can be manufactured.

Moreover, since the ion of said platinum group metals is irradiated at said amorphous alloy layer before performing surface activity-ized processing after forming an amorphous alloy layer on the surface of a metal base, while carrying out enrichment of the amount of platinum group metals of the surface of an amorphous alloy layer and being able to carry out high activation, the amount of the total used of platinum group metals is reduced, and a manufacturing cost can be reduced.

[0031] The above (a) If the ion of at least one or more sorts of metallic elements chosen as a metal base front face from Ti, Zr, Nb, Ta, and iron family elements is irradiated in advance of formation of said amorphous alloy layer in the approach of - (c) Since a component presentation can form the ion-implantation layer (volume phase) which was excellent in the adhesion which has the structure which changed gradually in the placing effectiveness of an ion implantation, and the depth direction of a base material, An amorphous layer is formed next, platinum-group-metals ion is irradiated

further, and the electrolysis electrode material to which peeling resistance was further rich in the front face often [adhesion] and on the whole in the amorphous alloy layer which platinum group elements exposed to homogeneity can be manufactured to a base material by processing from an acid.

[0032]

[Example] Hereafter, the example of this invention is explained to a detail.

Examples 1-25 [0033] First, after having prepared Ti plate with a dimension [as a base material] of 20x20x2mm, carrying out mirror polishing of this one side and performing ultrasonic cleaning, it installed in the vacuum chamber equipped with ion irradiation and a vacuum evaporatio function. After continuing and carrying out vacuum suction of the inside of this chamber to 5×10^{-6} torr, Ar ion was irradiated for 5 minutes on condition that acceleration voltage 5keV from the ion source in the mirror plane of Ti plate, and it pretreated for surface defecation.

[0034] Subsequently, the composite material with which the amorphous alloy layer with a thickness of 3 micrometers was covered with the formation conditions shown in the following table 1 - a table 6 by the front face of said Ti plate was obtained. However, the exposure of Ar ion in spatter vacuum evaporatio was performed among the following table 1 - a table 6 on condition that acceleration voltage 3keV and ion current 1.5A. Moreover, the exposures of O ion of a mixing sake or N ion were acceleration voltage 20keV and the conditions of 15mA of ion currents, and the exposures of the metal ion of nickel, Nb, Pt, and Pd of this mixing sake are acceleration voltage 120 - 150keV, and the conditions of 0.2-0.5mA of ion currents, and were performed, respectively. Furthermore, the ion implantation for the ion-implantation stratification before and behind membrane formation was performed on 120 - 150keV and the conditions of 0.2-0.5mA of beam currents. Subsequently, 25 sorts of electrolysis electrode material was manufactured by being immersed in the fluoric acid solution of concentration for several minutes 3% of the weight, and processing each amorphous alloy layer on said Ti plate.

The example 1 of a comparison [0035] The amorphous alloy layer with a thickness of 3 micrometers of nickel-40at%Nb-1.5at%Pd was formed with the magnetron sputtering equipment of marketing of Ti plate which performed the same polish as an example 1, and surface defecation processing, and composite material was obtained. It continued and electrolysis electrode material was manufactured by being immersed in the fluoric acid solution of concentration for several minutes 3% of the weight, and processing the amorphous alloy layer on Ti plate.

The example 2 of a comparison [0036] While Ar ion of acceleration voltage 3keV and ion current 1.5A performed ion beam spatter vacuum evaporatio on the front face of Ti plate which performed the same polish as an example 1, and surface defecation processing using the target of a presentation of nickel-40at%Ta-1.5at%Pt, Ar ion was pulled out from another ion source, ion irradiation was carried out on acceleration voltage 150keV and the conditions of 2.0mA of ion currents, and said target and the composite material with which the amorphous alloy layer of this presentation was covered mostly were obtained. It continued and electrolysis electrode material was manufactured by being immersed in the fluoric acid solution of concentration for several minutes 3% of the weight, and processing the amorphous alloy layer on Ti plate.

The example 3 of a comparison [0037] The Pt-Ir alloy layer with a thickness of 3 micrometers was formed in the front face of Ti plate which performed the same polish as an example 1, and surface defecation processing with ion beam spatter vacuum deposition, and composite material was obtained. It continued and electrolysis electrode material was manufactured by being immersed in the fluoric acid solution of concentration for several minutes 3% of the weight, and processing the Pt-Ir alloy layer on Ti plate.

[0038] Current density 5000 A/m² after being immersed, respectively into the 3-% of the weight NaCl water solution which carried out false [of the conditions of the seawater electrolysis of the electrolysis electrode material of examples 1-25 and the examples 1-3 of a comparison in a cell] and installing this cell in an ultrasonic cistern The trial electrolyzed for 15 days was performed. It gazed at the cross-section organization of these electrolysis electrode material with the scanning electron microscope (SEM), and the existence of the corrosion by Ti base material interface was investigated. These results are shown in the following table 1 - a table 7.

[0039] Furthermore, current efficiency was measured by the trial (1) explained below about the

electrolysis electrode material of examples 1-25 and the examples 1-3 of a comparison. These results are written together to the following table 1 - a table 7.

(1) The measurement trial of current efficiency [0040] The 3-% of the weight NaCl water solution (temperature: 25-30 degrees C) which carried out false [of the conditions of seawater electrolysis] is used as the electrolytic solution. Each electrolysis electrode material of examples 1-25 is used for an anode plate, and a stainless plate (2cm by 4cm) is used for cathode. Direct-current consistency 1500 A/m², After electrolyzing on conditions with a quantity of electricity of 1000C [/l.], the hypochlorous-acid concentration in the electrolytic solution was measured with the iodometric titration flow method, and current efficiency was searched for by calculating chlorine generating effectiveness (%) from the result. In addition, anode potential required to obtain said direct-current consistency made the reference potential the saturation ***** electrode (S C E), and used for and measured the electrometer after [of electrolysis initiation] 5 minutes.

[0041]

[A table 1]

アモルファス合金層の形成条件					陽極電位 (V / SCE)	電流効率 (%)	電解試験後の電解 電極材の断面組織 をSEMで観察し た評価結果	
成膜前の Ti基板表 層へのイオ ン注入層の 有無・種類	成膜条件		アモルファス 合金組成 (%はa t %)	成膜後の 合金層への イオン注入 層の 有無・種類				
	蒸着手段	ミキシン グ手段						
実 施 例	1	Fe-Ti-Pt系 ターゲットを用 いたスパッタ蒸 着	Niオン ビームミ キシング	Fe-40%Ti -1.5%Pt (N含有)	無	1.18	89	電解試験前の断面 組織と比べて基材 界面の組織変化が 何ら認められず、 腐食無し
	2	Ni-Ta-Pt系 ターゲットを用 いたスパッタ蒸 着	同上	Ni-40%Ti -1.5%Pt (N含有)	無	1.16	93	同上
	3	Ni-Nb-Pt- Pd系ターゲッ トを用いたスパ ッタ蒸着	同上	Ni-40%Nb -1.0%Pt -0.5%Pd (N含有)	無	1.14	94	同上
	4	Ni-Ti-Nb- Pt系ターゲッ トを用いたスパ ッタ蒸着	同上	Ni-20%Ti -20%Nb -1.5%Pt (N含有)	無	1.19	90	同上
	5	Ni-Ti-Zr- Pt系ターゲッ トを用いたスパ ッタ蒸着	同上	Ni-20%Ti -20%Zr -1.5%Pt (N含有)	無	1.16	91	同上

[0042]

[A table 2]

	アモルファス合金層の形成条件					陽極電位 (V/SCF)	電流効率 (%)	電解試験後の電解 電極材の断面組織 をSEMで観察し た評価結果
	成膜前の Ti基板表 層へのイオ ン注入層の 有無・種類	成膜条件		アモルファス 合金組成 (%はat%)	成膜後の 合金層への イオン注入 層の有無・種類			
		蒸着手段	ミキシング 手段					
6	無	Co-Nb-Pd系 ターゲットを用 いたスパッタ蒸 着	Niオン ビームミ キシング	Co-40%Nb -1.5%Pd (N含有)	Pdイオン 注入層 *1	1.03	92	電解試験前の断面 組織と比べて基材 界面の組織変化が 何ら認められず、 腐食無し
7	無	Ni, Nbをダブ ルハース方式で 窒素雰囲気中 電子ビーム蒸着	Pdイオ ンビーム ミキシン グ	Ni-40%Nb -1.5%Pd (N含有)	無	1.08	93	同 上
8	Ni, Nbイ オン注入層	Ni-Nb-Pd系 ターゲットを用 いた窒素雰囲気 中スパッタ蒸着	Niイオ ンビーム ミキシン グ	同 上	無	1.10	95	同 上
9	Niイオン 注入層	同 上	Nbイオ ンビーム ミキシン グ	同 上	無	1.07	92	同 上

実施例

*1...Pdイオン注入層の組成：Co-40%Nb-5.0%Pd (N含有)

*1...Pdイオン注入層の組成: Co-40%Nb-5.0%Pd (N含有)

[0043]
[A table 3]

	アモルファス合金層の形成条件				陽極電位 (V/ SCE)	電流効率 (%)	電解試験後の電解 電極材の断面組織 をSEMで観察し た評価結果
	成膜前の Ti基板表 層へのイオ ン注入層の 有無・種類	成膜条件	アモルファス 合金組成 (%はat%)	成膜後の 合金層への イオン注入 層の有無・種類			
		蒸着手段	ミキシング 手段				
10	無	Ni-Ti-Pt系 ターゲットを用 いた酸素雰囲気 中スパッタ蒸着	無	Ni-40%Ti -1.5%Pt (0含有)	1.18	91	電解試験前の断面 組織と比べて基材 界面の組織変化が 何ら認められず、 腐食無し
11	無	Ni, Nb をダブ ルハース方式で 酸素雰囲気中 スパッタ蒸着	Plイオ ンビーム ミキシン グ	無	1.20	89	同 上
12	無	Ni-Ti-Pt系 ターゲットを用 いたスパッタ蒸 着	Oイオン ビームミ キシング	無	1.16	90	同 上
13	無	Ni-Ti-Pd系 ターゲットを用 いた窒素雰囲気 中スパッタ蒸着	無	Ni-40%Ti -1.5%Pd (N含有) Pdイオン 注入層 *2	1.02	94	同 上

*2...Pdイオン注入層の組成: Ni-40%Ti-5.0%Pd (N含有)

[0044]

[A table 4]

	アモルファス合金層の形成条件					陽極電位 (V/SCl)	電流効率 (%)	電解試験後の電解 電極材の断面組織 をSEMで観察し た評価結果
	成膜前の Ti基板表 層へのイオ ン注入層の 有無・種類	成膜条件		アモルファス 合金組成 (%はat%)	成膜後の 合金層への イオン注入 層の 有無・種類			
		蒸着手段	ミキシング 手段					
14	無	Ni-Ta-Pd系 ターゲットを用 いた窒素雰囲気 中スパッタ蒸着	Arイオ ンビーム ミキシン グ	Ni-40%Ta -1.5%Pd (N含有)	Pdイオン 注入層 *2	1.03	92	電解試験前の断面 組織と比べて基材 界面の組織変化が 何ら認められず、 腐食無し
15	Nbイオン 注入層	Ni-Nb-Pd系 ターゲットを用 いた窒素雰囲気 中スパッタ蒸着	無	Ni-40%Nb -1.5%Pd (N含有)	Pdイオン 注入層 *3	1.04	92	同 上
16	同 上	Ni-Nb-Pd系 ターゲットを用 いた窒素雰囲気 中スパッタ蒸着	Arイオ ンビーム ミキシン グ	同 上	同 上	1.06	94	同 上
17	Taイオン 注入層	Ni-Ta-Pd系 ターゲットを用 いたスパッタ蒸 着	Niイオン ビームミ キシン グ	Ni-40%Ta -1.5%Pd (N含有)	Pdイオン 注入層 *2	1.02	96	同 上
実 施 例								

*2...Pdイオン注入層の組成: Ni-40%Ta-5.0%Pd (N含有)

*3...Pdイオン注入層の組成: Ni-40%Nb-5.0%Pd (N含有)

[0045]

[A table 5]

	アモルファス合金層の形成条件					陽極電位 (V/ SCE)	電流効率 (%)	電解試験後の電解 電極材の断面組織 をSEMで観察し た評価結果	
	成膜前の Ti基板表 層へのイオ ン注入層の 有無・種類	成膜条件		アモルファス 合金組成 (%はat%)	成膜後の 合金層への イオン注入 層の 有無・種類				
		蒸着手段	ミキシン グ手段						
実施例	18	Ni イオン 注入層	Ni-Ta-Pt 系 ターゲットを用 いた窒素雰囲気 中スパッタ蒸着	無	Ni-40%Ta -1.5%Pt (N含有)	無	1.19	92	電解試験前の断面 組織と比べて基材 界面の組織変化が 何ら認められず、 腐食無し
	19	同上	Ni-Ta-Pt 系 ターゲットを用 いたスパッタ蒸 着	Nイオン ビームミ キシング	同上	無	1.16	90	同上
	20	無	Co-Nb 系ター ゲットを用いた 窒素雰囲気中ス パッタ蒸着	無	Co-40%Nb (N含有)	Pd イオン 注入層 *4	1.09	94	同上
	21	無	同上	Arイオ ンビーム ミキシン グ	同上	同上	同上	1.10	93

#4...Pd イオン注入層の組成: Co-40%Nb -3.0%Pd (N含有)

*4...Pdイオン注入層の組成: Co-40%Nb-3.0%Pd (N含有)

[0046]

[A table 6]

	アモルファス合金層の形成条件					陽極電位 (V/ SCE)	電流効率 (%)	電解試験後の電解 電極材の断面組織 をSEMで観察し た評価結果
	成膜前の Ti基板表 層へのイオ ン注入層の 有無・種類	成膜条件		アモルファス 合金組成 (%はat%)	成膜後の 合金層への イオン注入 層の 有無・種類			
		蒸着手段	ミキシン グ手段					
実施例	22	無	Co-Nb系ター ゲットを用いた いたスパッタ蒸 着	Nイオン ビームミ キシング	Co-40%Nb (N含有)	Pdイオン 注入層 *4	95	電解試験前の断面 組織と比べて基材 界面の組織変化が 何ら認められず、 腐食無し
	23	Nbイオン	Co-Nb系ター ゲットを用いた 窒素雰囲気中ス パッタ蒸着	無	同上	同上	96	同上
	24	同上	同上	Arイオ ンビーム ミキシン グ	同上	同上	93	同上
	25	同上	Co-Nb系ター ゲットを用いた スパッタ蒸着	Nイオン ビームミ キシング	同上	同上	94	同上

*4…Pdイオン注入層の組成：Co-40%Nb-3.0%Pd (N含有)

*4…Pdイオン注入層の組成：Co-40%Nb-3.0%Pd (N含有)

[0047]

[A table 7]

	アモルファス合金層の形成条件				陽極電位 (V/SCE)	電流効率 (%)	電解試験後の電解 電極材の断面組織 をSEMで観察し た評価結果
	成膜前の Ti基板表 層へのイオ ン注入層の 有無・種類	成膜条件	アモルファス 合金組成 (%はat%)	成膜後の 合金層への イオン注入 層の 有無・種類			
比較例	1	蒸着手段 マグネトロ ンスパッタ 蒸着	—	—	1.41	87	基材界面での腐食 が全面的にかなり 進行しているのが 確認された
	2	Ni-Ta-Pt系 ターゲットを用 いたスパッタ蒸 着	Arイオン ビームミキ ング	無	1.38	91	基材界面での腐食 が一部進行してい るのが確認された
	3	イオンビーム スパッタ蒸着	—	—	1.23	80	基材からPt-Ir 合金層が完全に剥 離した

[0048] As for the electrolysis electrode material of examples 1-25, it turns out that the corrosion in Ti base material interface is not observed, but it has the outstanding corrosion resistance and endurance so that clearly from a table 1 - a table 7. Since this is making the amorphous alloy layer contain nitrogen or oxygen, it is because generating of the pinhole in this alloy layer is controlled. Moreover, it turns out that each current efficiency is 85% or more, and the anode potential when making a saturation ***** electrode into a reference potential shows high current efficiency in comparatively low anode potential in the range of 1.00 - 1.20 V/S C E.

[0049] On the other hand, since the electrolysis electrode material of the examples 1 and 2 of a comparison does not contain nitrogen or oxygen in an amorphous alloy layer, a pinhole occurs in this alloy layer, the electrolytic solution invades through this pinhole, and corrosion is advancing by Ti base material interface. Moreover, since the corrosion resistance of the Pt-Ir alloy layer itself and

endurance are inferior, the corrosion in Ti base material interface advanced greatly, and the electrolysis electrode material of the example 3 of a comparison has resulted even in exfoliation of a Pt-Ir alloy layer.

[0050]

[Effect of the Invention] As explained in full detail above, according to this invention, high current efficiency can be shown in comparatively low anode potential, and the electrolysis electrode material which has the outstanding corrosion resistance and endurance, and its manufacture approach can be offered.

[Translation done.]

9/9

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-17890

(43)公開日 平成5年(1993)1月26日

(51)Int.Cl.⁵

C 2 5 B 11/04

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

Z 8414-4K

審査請求 有 請求項の数12(全 14 頁)

(21)出願番号 特願平3-169844

(22)出願日 平成3年(1991)7月10日

(71)出願人 000138912

株式会社ライムズ

東京都港区西新橋1-7-2 虎ノ門高木ビル2階

(72)発明者 林 常昭

東京都港区西新橋1丁目7番2号 株式会社ライムズ内

(72)発明者 飛田 修司

東京都港区西新橋1丁目7番2号 株式会社ライムズ内

(72)発明者 黒沢 進

東京都港区西新橋1丁目7番2号 株式会社ライムズ内

(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦

(54)【発明の名称】 電解電極材及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】比較的低い陽極電位において高い電流効率を示し、かつ優れた耐食性及び耐久性を有する電解電極材を得る。

【構成】金属基材の表面に鉄族元素と特定の金属元素と白金族元素との合金中に窒素及び酸素のいずれか一方又は両方の元素を含有させたアモルファス合金層を形成し、かつ前記アモルファス合金層に表面活性化処理を施す。

FP05-0116-
0000-TD
05.7.12
SEARCH REPORT

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1種以上の鉄族元素とTi、Zr、Nb及びTaから選ばれる少なくとも1種以上の金属元素と少なくとも1種以上の白金族元素との合金中に窒素及び酸素のいずれか一方又は両方の元素を含有させたアモルファス合金層を金属基材の表面に形成し、かつ前記アモルファス合金層に表面活性化処理を施したことを特徴とする電解電極材。

【請求項2】 前記金属基材のアモルファス合金層との界面にTi、Zr、Nb、Ta及び鉄族元素から選ばれる少なくとも1種以上の元素を有するイオン注入層を形成したことを特徴とする請求項1記載の電解電極材。

【請求項3】 金属基材の表面に少なくとも1種以上の鉄族元素とTi、Zr、Nb及びTaから選ばれる少なくとも1種以上の金属元素と少なくとも1種以上の白金族元素とを窒素及び酸素のいずれか一方又は両方の元素を含む雰囲気中で蒸着することによりアモルファス合金層を形成する工程と、前記アモルファス合金層に表面活性化処理を施す工程とを具備することを特徴とする請求項1記載の電解電極材の製造方法。

【請求項4】 金属基材の表面に少なくとも1種以上の鉄族元素とTi、Zr、Nb及びTaから選ばれる少なくとも1種以上の金属元素と少なくとも1種以上の白金族元素とを窒素及び酸素のいずれか一方又は両方の元素を含む雰囲気中で蒸着すると同時に前記鉄族元素、金属元素、白金族元素又は不活性ガスのイオンを照射するイオンビームミキシング法によりアモルファス合金層を形成する工程と、前記アモルファス合金層に表面活性化処理を施す工程とを具備することを特徴とする請求項1記載の電解電極材の製造方法。

【請求項5】 金属基材の表面に少なくとも1種以上の鉄族元素とTi、Zr、Nb及びTaから選ばれる少なくとも1種以上の金属元素と少なくとも1種以上の白金族元素とを蒸着すると同時に窒素及び酸素のいずれか一方又は両方の元素のイオンを照射するイオンビームミキシング法によりアモルファス合金層を形成する工程と、前記アモルファス合金層に表面活性化処理を施す工程とを具備することを特徴とする請求項1記載の電解電極材の製造方法。

【請求項6】 金属基材の表面にアモルファス合金層を形成した後、表面活性化処理を施す前に前記アモルファス合金層に少なくとも1種以上の白金族元素のイオンを照射することを特徴とする請求項3乃至請求項5のいずれか1項記載の電解電極材の製造方法。

【請求項7】 金属基材表面へのアモルファス合金層の形成に先立ち、該基材表面にTi、Zr、Nb、Ta及び鉄族元素から選ばれる少なくとも1種以上の元素のイオンを照射してイオン注入層を形成することを特徴とする請求項3乃至請求項6のいずれか1項記載の電解電極材の製造方法。

【請求項8】 少なくとも1種以上の鉄族元素とTi、Zr、Nb及びTaから選ばれる少なくとも1種以上の金属元素との合金中に窒素及び酸素のいずれか一方又は両方の元素を含み、かつ表面に少なくとも1種以上の白金族元素のイオン注入層を有するアモルファス合金層を金属基材の表面に形成し、更に前記アモルファス合金層に表面活性化処理を施したことを特徴とする電解電極材。

【請求項9】 金属基材の表面に少なくとも1種以上の鉄族元素とTi、Zr、Nb及びTaから選ばれる少なくとも1種以上の金属元素とを窒素及び酸素のいずれか一方又は両方の元素を含む雰囲気中で蒸着することによりアモルファス合金層を形成した後、該アモルファス合金層に少なくとも1種以上の白金族元素のイオンを照射する工程と、前記アモルファス合金層に表面活性化処理を施す工程とを具備することを特徴とする請求項8記載の電解電極材の製造方法。

【請求項10】 金属基材の表面に少なくとも1種以上の鉄族元素とTi、Zr、Nb及びTaから選ばれる少なくとも1種以上の金属元素とを窒素及び酸素のいずれか一方又は両方の元素を含む雰囲気中で蒸着すると同時に前記鉄族元素、金属元素又は不活性ガスのイオンを照射するイオンビームミキシング法によりアモルファス合金層を形成した後、該アモルファス合金層に少なくとも1種以上の白金族元素のイオンを照射する工程と、前記アモルファス合金層に表面活性化処理を施す工程とを具備することを特徴とする請求項8記載の電解電極材の製造方法。

【請求項11】 金属基材の表面に少なくとも1種以上の鉄族元素とTi、Zr、Nb及びTaから選ばれる少なくとも1種以上の金属元素とを蒸着すると同時に窒素及び酸素のいずれか一方又は両方の元素のイオンを照射するイオンビームミキシング法によりアモルファス合金層を形成した後、該アモルファス合金層に少なくとも1種以上の白金族元素のイオンを照射する工程と、前記アモルファス合金層に表面活性化処理を施す工程とを具備することを特徴とする請求項8記載の電解電極材の製造方法。

【請求項12】 金属基材表面へのアモルファス合金層の形成に先立ち、該基材表面にTi、Zr、Nb、Ta及び鉄族元素から選ばれる少なくとも1種以上の元素のイオンを照射してイオン注入層を形成することを特徴とする請求項9乃至請求項11のいずれか1項記載の電解電極材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電解電極材及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び課題】 例えば、海水を電解して次亜塩

素酸（ NaClO ）を発生させ、該海水をプラントの冷却水、下水道などの滅菌に使用して水路が海洋生物により閉塞されるのを防ぐ方法は、広く採用されている。この電解においては、陽極で塩素を発生させて次亜塩素酸ナトリウムが生成されるが、同時に酸素発生を起こし易いため、電解に用いる電極材は激しい腐蝕性環境に曝され、しかも高い電極活性が求められる。かかる環境に耐える結晶質金属としては、従来より白金族金属が使用されている。しかしながら、白金族金属は高価であるため、経済性の観点から他の代替材料の開発が要望されて

【0003】このようなことから、電解電極材をアモルファス合金により製造することが検討されている。アモルファス合金の中には、極めて高い耐食性を有するものがあり、塩素を含む環境下でも腐蝕劣化を抑制できることが知られている。しかしながら、アモルファス合金は通常、液体急冷法で作られているため、その手法から形状的に薄帯、細線、粉末等に制約される。このため、目的とする電解電極材を製造することが困難であった。

【0004】一方、活性の高いTi基材をPt-Irからなる合金層で被覆したTi系電解電極材が知られているが、電流効率が80%程度に止まるという問題があった。また、高活性である酸化ルテニウム、酸化イリジウム又は酸化スズからなる酸化物層でTi基材を被覆したTi系電解電極材が知られており、この電極材では85%以上の電流効率を示すものの、前記酸化物膜の基材からの離脱による経時変化が認められ、使用初期のみにしか高電流効率を実現できないという問題があった。

【0005】本出願人は、前記問題を解決すべく、金属基材の表面に鉄族元素とバルブメタル（Ti、Zr、Nb、Ta）と白金族元素との合金からなるアモルファス合金層を形成した電解電極材が比較的低い陽極電位において高い電流効率を示し、かつ耐食性及び耐久性に優れることを見出し、その製造方法について既に提案した（特公平3-6234号）。

【0006】しかしながら、前記電解電極材は、アモルファス合金層自体に優れた耐食性や耐久性を有するものの、その製造工程における該合金層形成時にピンホールが発生することがある。こうしてアモルファス合金層にピンホールが発生した電解電極材では、使用中にピンホールを通して電解液が侵入することによって金属基材の界面で腐食が進行して該金属基材からアモルファス合金層が剥離する。このため、十分満足し得る耐食性及び耐久性を有する電解電極材が必ずしも得られないという問題点があった。

【0007】本発明は、従来の問題点を解決するためになされたもので、比較的低い陽極電位において高い電流効率を示し、かつ十分満足し得る耐食性及び耐久性を有する電解電極材及びその製造方法を提供しようとするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくとも1種以上の鉄族元素とTi、Zr、Nb及びTaから選ばれる少なくとも1種以上の金属元素と少なくとも1種以上の白金族元素との合金中に窒素及び酸素のいずれか一方又は両方の元素を含有させたアモルファス合金層を金属基材の表面に形成し、かつ前記アモルファス合金層に表面活性化処理を施したことを特徴とする電解電極材である。前記鉄族元素としては、Fe、Ni、Coを挙げることができる。前記白金族元素としては、Pt、Pd、Ir、Rh、Ru、Osを挙げることができる。

【0009】前記アモルファス合金層を形成する合金中には、前記窒素及び酸素の他に炭素を含有してもよい。前記アモルファス合金層の表面活性化処理の手段としては、アモルファス合金層を酸で処理する手段を挙げることができる。

【0010】前記金属基材のアモルファス合金層との界面には、Ti、Zr、Nb、Ta及び鉄族元素から選ばれる少なくとも1種以上の元素を有するイオン注入層が形成されることを許容する。上述した電解電極材は、以下に説明する3つの方法により製造できる。

【0011】（1）金属基材の表面に前記鉄族元素、金属元素及び白金族元素を窒素及び酸素のいずれか一方又は両方の元素を含む雰囲気中で蒸着することによりアモルファス合金層を形成する。前記蒸着手段としては、各種の蒸着法を採用し得るが、特に高真空度での成膜が可能な電子ビームによる真空蒸着又はターゲットを利用したイオンビームスパッタ法が好ましい。つづいて、前記アモルファス合金層に表面活性化処理を施すことにより電解電極材を製造する。

【0012】（2）金属基材の表面に前記鉄族元素、金属元素及び白金族元素を窒素及び酸素のいずれか一方又は両方の元素を含む雰囲気中で蒸着すると同時に前記鉄族元素、金属元素、白金族元素又は不活性ガスのイオンを照射するイオンビームミキシング法によりアモルファス合金層を形成する。つづいて、前記アモルファス合金層に表面活性化処理を施すことにより電解電極材を製造する。

【0013】（3）金属基材の表面に前記鉄族元素、金属元素及び白金族元素を蒸着すると同時に窒素及び酸素のいずれか一方又は両方の元素のイオンを照射するイオンビームミキシング法によりアモルファス合金層を形成する。つづいて、前記アモルファス合金層に表面活性化処理を施すことにより電解電極材を製造する。

【0014】前記（1）～（3）の方法において、金属基材表面にアモルファス合金層を形成した後、表面活性化処理を施す前に前記アモルファス合金層に前記白金族元素のイオンを照射してイオン注入層を形成することを許容する。

【0015】また、前記（1）～（3）の方法におい

て、金属基材表面へのアモルファス合金層の形成に先立ち、該基材表面にTi、Zr、Nb、Ta及び鉄族元素から選ばれる少なくとも1種以上の元素のイオンを照射してイオン注入層を形成することを許容する。

【0016】一方、本発明に係る別の発明は、少なくとも1種以上の鉄族元素とTi、Zr、Nb及びTaから選ばれる少なくとも1種以上の金属元素との合金中に窒素及び酸素のいずれか一方又は両方の元素を含み、かつ表面に少なくとも1種以上の白金族元素のイオン注入層を有するアモルファス合金層を金属基材の表面に形成し、更に前記アモルファス合金層に表面活性化処理を施したことを特徴とする電解電極材である。かかる電解電極材は、以下に説明する3つの方法により製造できる。

【0017】(a) 金属基材の表面に前記鉄族元素及び金属元素を窒素及び酸素のいずれか一方又は両方の元素を含む雰囲気中で蒸着することによりアモルファス合金層を形成した後、該アモルファス合金層に前記白金族元素のイオンを照射する。つづいて、前記アモルファス合金層に表面活性化処理を施すことにより電解電極材を製造する。

【0018】(b) 金属基材の表面に前記鉄族元素及び金属元素を窒素及び酸素のいずれか一方又は両方の元素を含む雰囲気中で蒸着すると同時に前記鉄族元素、金属元素又は不活性ガスのイオンを照射するイオンビームミキシング法によりアモルファス合金層を形成した後、該アモルファス合金層に前記白金族元素のイオンを照射する。つづいて、前記アモルファス合金層に表面活性化処理を施すことにより電解電極材を製造する。

【0019】(c) 金属基材の表面に前記鉄族元素及び金属元素を蒸着すると同時に窒素及び酸素のいずれか一方又は両方の元素のイオンを照射するイオンビームミキシング法によりアモルファス合金層を形成した後、該アモルファス合金層に前記白金族元素のイオンを照射する。つづいて、前記アモルファス合金層に表面活性化処理を施すことにより電解電極材を製造する。

【0020】前記(a)～(c)の方法において、金属基材表面へのアモルファス合金層の形成に先立ち、該基材表面にTi、Zr、Nb、Ta及び鉄族元素から選ばれる少なくとも1種以上の元素のイオンを照射してイオン注入層を形成することを許容する。

【0021】

【作用】本発明によれば、少なくとも1種以上の鉄族元素とTi、Zr、Nb及びTaから選ばれる少なくとも1種以上の金属元素と少なくとも1種以上の白金族元素との合金中に窒素及び酸素のいずれか一方又は両方の元素を含有させたアモルファス合金層を金属基材の表面に形成し、かつ前記アモルファス合金層に表面活性化処理を施すことにより、比較的低い陽極電位において高い電流効率を示し、かつ優れた耐食性及び耐久性を有する電解電極材を得ることができる。

【0022】即ち、前記アモルファス合金層に窒素及び酸素のいずれか一方又は両方の元素を含有させることにより、該合金層形成時のピンホール欠陥の発生を抑制でき、良質な厚膜を形成できる。こうして形成されたアモルファス合金層を酸で処理することによって、該合金表面において白金族元素は腐蝕されず、他の金属成分のみが選択的かつ均一に腐蝕、溶出して表面に白金族元素が均一に露出する。つまり、前記アモルファス合金層に表面活性化処理が施される。その結果、極めて表面活性が高く、かつピンホール欠陥のないアモルファス合金層を電極膜として基材表面上に形成できる。従って、比較的低い陽極電位において高い電流効率を示し、かつ優れた耐食性及び耐久性が付与され、更に形状的な制約のない任意形状の電解電極材を得ることができる。

【0023】更に、前記金属基材のアモルファス合金層との界面にTi、Zr、Nb、Ta及び鉄族元素から選ばれる少なくとも1種以上の元素を有するイオン注入層を形成すれば、イオン注入の打ち込み効果と基材の深さ方向に成分組成が段階的に変化した構造によって金属基材とアモルファス合金層との密着性が一層向上した電解電極材を得ることができる。

【0024】前記(1)の方法によれば、金属基材の表面に前記鉄族元素、金属元素及び白金族元素を窒素及び酸素のいずれか一方又は両方の元素を含む雰囲気中で蒸着することによりアモルファス合金層を形成することによって、アモルファス合金層に窒素及び酸素のいずれか一方又は両方の元素を含有させて該合金層形成時のピンホール欠陥の発生を抑制できる。こうして形成されたアモルファス合金層に表面活性化処理を施すことによって比較的低い陽極電位において高い電流効率を示し、かつ優れた耐食性及び耐久性が付与され、更に形状的な制約のない任意形状の電解電極材を製造できる。

【0025】前記(2)の方法によれば、窒素及び酸素のいずれか一方又は両方の元素を含む雰囲気中で蒸着すると同時に前記鉄族元素、金属元素、白金族元素又は不活性ガスのイオンを照射するイオンビームミキシング法によりアモルファス合金層を形成することによって、アモルファス合金層に窒素及び酸素のいずれか一方又は両方の元素を含有させて該合金層形成時のピンホール欠陥の発生を抑制できる。更にイオンビームミキシングによってアモルファス合金層の基材に対する密着性を向上でき、しかも該合金層の緻密化、平滑化等が達成し易くなる。このため、より高活性で耐食性及び耐久性に優れた電解電極材を製造できる。

【0026】前記(3)の方法によれば、蒸着すると同時に窒素及び酸素のいずれか一方又は両方の元素のイオンを照射するイオンビームミキシング法によりアモルファス合金層を形成することによって、アモルファス合金層に窒素及び酸素のいずれか一方又は両方の元素を含有させて該合金層形成時のピンホール欠陥の発生を抑制で

10

20

30

40

50

きる。更にイオンビームミキシングによってアモルファス合金層の基材に対する密着性を向上でき、しかも該合金層の緻密化、平滑化等が達成し易くなる。このため、より高活性で耐食性及び耐久性に優れた電解電極材を製造できる。

【0027】前記(1)～(3)の方法において、前記アモルファス合金層を形成した後、表面活性化処理を施す前に前記アモルファス合金層に前記白金族元素のイオンを照射すれば、アモルファス合金層の表層の白金族元素量を富化させて高活性化できると共に、白金族元素の総使用量を減らして製造コストを低減できる。

【0028】また、前記(1)～(3)の方法において、前記アモルファス合金層の形成に先立ち、金属基材表面にTi、Zr、Nb、Ta及び鉄族元素から選ばれる少なくとも1種以上の金属元素のイオンを照射すれば、イオン注入の打ち込み効果と基材の深さ方向に成分組成が段階的に変化した構造を有する密着性の優れたイオン注入層(界面層)を形成できるため、この後にアモルファス層を形成し、酸で処理することにより、基材に対して表面に白金族元素が均一に露出したアモルファス合金層を一層密着性よく、かつ全体的に耐剥離性の富んだ電解電極材を製造できる。

【0029】一方、本発明に係る別の発明によれば、少なくとも1種以上の鉄族元素とTi、Zr、Nb及びTaから選ばれる少なくとも1種以上の金属元素との合金中に窒素及び酸素のいずれか一方又は両方の元素を含み、かつ表面に少なくとも1種以上の白金族元素のイオン注入層を有するアモルファス合金層を金属基材の表面に形成し、更に前記アモルファス合金層に表面活性化処理を施す。これにより、前述した発明の電解電極材と同様に比較的低い陽極電位において高い電流効率を示し、かつ優れた耐食性及び耐久性を有する電解電極材を得ることができる。

【0030】前記(a)～(c)の方法によれば、前述した(1)～(3)の方法と同様に比較的低い陽極電位において高い電流効率を示し、かつ優れた耐食性及び耐久性が付与され、更に形状的な制約のない任意形状の電解電極材を製造できる。また、金属基材の表面にアモルファス合金層を形成した後、表面活性化処理を施す前に前記アモルファス合金層に前記白金族元素のイオンを照射しているため、アモルファス合金層の表層の白金族元素量を富化させて高活性化できると共に、白金族元素の総使用量を減らして製造コストを低減できる。

【0031】前記(a)～(c)の方法において、前記アモルファス合金層の形成に先立ち、金属基材表面にTi、Zr、Nb、Ta及び鉄族元素から選ばれる少なくとも1種以上の金属元素のイオンを照射すれば、イオン注入の打ち込み効果と基材の深さ方向に成分組成が段階的に変化した構造を有する密着性の優れたイオン注入層(界面層)を形成できるため、この後にアモルファス層

を形成し、更に白金族元素イオンを照射し、酸で処理することにより、基材に対して表面に白金族元素が均一に露出したアモルファス合金層を一層密着性よく、かつ全体的に耐剥離性の富んだ電解電極材を製造できる。

【0032】

【実施例】以下、本発明の実施例を詳細に説明する。

実施例1～25

【0033】まず、基材としての20×20×2mmの寸法のTi板を用意し、この片面を鏡面研磨し、超音波洗浄を施した後、イオン照射と蒸着機能とを備えた真空チャンバ内に設置した。つづいて、このチャンバ内を5×10⁻⁶torrに真空引きした後、イオン源からArイオンを加速電圧5keVの条件でTi板の鏡面に5分間照射して表面清浄化のための前処理を施した。

【0034】次いで、前記Ti板の表面に下記表1～表6に示す形成条件で厚さ3μmのアモルファス合金層が被覆された複合材料を得た。但し、下記表1～表6中、スパッタ蒸着でのArイオンの照射は加速電圧3keV、イオン電流1.5Aの条件で行なった。また、ミキシングためのOイオン又はNイオンの照射は加速電圧20keV、イオン電流15mAの条件で、同ミキシングのためのNi、Nb、Pt、Pdの金属イオンの照射は加速電圧120～150keV、イオン電流0.2～0.5mAの条件で、夫々行なった。更に、成膜前後のイオン注入層形成のためのイオン注入は120～150keV、ビーム電流0.2～0.5mAの条件で行なった。次いで、前記Ti板上の各アモルファス合金層を3重量%濃度のフッ酸溶液に数分間浸漬して処理することによって25種の電解電極材を製造した。

比較例1

【0035】実施例1と同様な研磨、表面清浄化処理を施したTi板を市販のマグネトロンスパッタ装置により厚さ3μmのNi-40at%Nb-1.5at%Pdのアモルファス合金層を形成して複合材料を得た。つづいて、Ti板上のアモルファス合金層を3重量%濃度のフッ酸溶液に数分間浸漬して処理することによって電解電極材を製造した。

比較例2

【0036】実施例1と同様な研磨、表面清浄化処理を施したTi板の表面にNi-40at%Ta-1.5at%Ptの組成のターゲットを用いて加速電圧3keV、イオン電流1.5AのArイオンでイオンビームスパッタ蒸着を行なうと同時に別のイオン源からArイオンを引きだし、加速電圧150keV、イオン電流2.0mAの条件でイオン照射して前記ターゲットとほぼ同組成のアモルファス合金層が被覆された複合材料を得た。つづいて、Ti板上のアモルファス合金層を3重量%濃度のフッ酸溶液に数分間浸漬して処理することによって電解電極材を製造した。

比較例3

【0037】実施例1と同様な研磨、表面清浄化処理を施したTi板の表面に厚さ3 μ mのPt-Ir合金層をイオンビームスパッタ蒸着法により形成して複合材料を得た。つづいて、Ti板上のPt-Ir合金層を3重量%濃度のフッ酸溶液に数分間浸漬して処理することによって電解電極材を製造した。

【0038】実施例1～25及び比較例1～3の電解電極材を電解槽内の海水電解の条件を擬似した3重量%NaCl水溶液中にそれぞれ浸漬し、この電解槽を超音波水槽内に設置した後、電流密度5000A/m²で15 10日間電解する試験を行なった。これら電解電極材の断面組織を走査電子顕微鏡(SEM)で観察し、Ti基材界面での腐食の有無を調べた。これらの結果を下記表1～表7に示す。

【0039】更に、実施例1～25及び比較例1～3の電解電極材について、以下に説明する試験(1)により

電流効率を測定した。これらの結果を下記表1～表7に併記する。

(1) 電流効率の測定試験

【0040】海水電解の条件を擬似した3重量%NaCl水溶液(温度:25～30℃)を電解液とし、陽極に実施例1～25の各電解電極材を、陰極にステンレス板(縦2cm×横4cm)を用いて直流電流密度1500A/m²、電気量1000クーロン/リットルの条件で電解した後、電解液中の次亜塩素酸濃度をヨウ素滴定法によって測定し、その結果から塩素発生効率(%)を計算することにより電流効率を求めた。なお、前記直流電流密度を得るに必要な陽極電位は、飽和かんこう電極(SCE)を基準電位とし、電解開始5分間後に電位計を用いて測定した。

【0041】

【表1】

	アモルファス合金層の形成条件					陽極電位 (V/ SCE)	電流効率 (%)	電解試験後の電解 電極材の断面組織 をSEMで観察し た評価結果	
	成膜前の Ti基板表 層へのイオ ン注入層の 有無・種類	成膜条件		アモルファス 合金組成 (%はa t %)	成膜後の 合金層への イオン注入 層の有無・種類				
		蒸着手段	ミキシン グ手段						
実施例	1	無	Fe-Ti-Pt系 ターゲットを用 いたスパッタ蒸 着	Niイオン ビームミ キシング	Fe-40%Ti -1.5%Pt (N含有)	無	1.18	89	電解試験前の断面 組織と比べて基材 界面の組織変化が 何ら認められず、 腐食無し
	2	無	Ni-Ta-Pt系 ターゲットを用 いたスパッタ蒸 着	同上	Ni-40%Ti -1.5%Pt (N含有)	無	1.16	93	同上
	3	無	Ni-Nb-Pt- Pd系ターゲッ トを用いたスパ ッタ蒸着	同上	Ni-40%Nb -1.0%Pt -0.5%Pd (N含有)	無	1.14	94	同上
	4	無	Ni-Ti-Nb- Pt系ターゲッ トを用いたスパ ッタ蒸着	同上	Ni-20%Ti -20%Nb -1.5%Pt (N含有)	無	1.19	90	同上
	5	無	Ni-Ti-Zr- Pt系ターゲッ トを用いたスパ ッタ蒸着	同上	Ni-20%Ti -20%Zr -1.5%Pt (N含有)	無	1.16	91	同上

	アモルファス合金層の形成条件					陽極電位 (V/ SCE)	電流効率 (%)	電解試験後の電解 電極材の断面組織 をSEMで観察し た評価結果
	成膜前の Ti基板表 層へのイオ ン注入層の 有無・種類	成膜条件		アモルファス 合金組成 (%はat%)	成膜後の 合金層への イオン注入 層の有無・種類			
		蒸着手段	ミキシン グ手段					
6	無	Co-Nb-Pd系 ターゲットを用 いたスパッタ蒸 着	Niオン ビームミ キシング	Co-40%Nb -1.5%Pd (N含有)	Pdイオン 注入層 *1	1.03	92	電解試験後の断面 組織と比べて基材 界面の組織変化が 何ら認められず、 腐食無し
7	無	Ni, Nbをダブ ルハース方式で 窒素雰囲気中 電子ビーム蒸着	Pdイオ ンビーム ミキシン グ	Ni-40%Nb -1.5%Pd (N含有)	無	1.08	93	同上
8	Ni, Nbイ オン注入層	Ni-Nb-Pd系 ターゲットを用 いた窒素雰囲気 中スパッタ蒸着	Niイオ ンビーム ミキシン グ	同上	無	1.10	95	同上
9	Niイオン 注入層	同上	Nbイオ ンビーム ミキシン グ	同上	無	1.07	92	同上

*1...Pdイオン注入層の組成: Co-40%Nb-5.0%Pd (N含有)

	アモルファス合金層の形成条件					陽極電位 (V/ SCE)	電流効率 (%)	電解試験後の電解 電極材の断面組織 をSEMで観察し た評価結果
	成膜前の Ti基板表 層へのイオ ン注入層の 有無・種類	成膜条件		アモルファス 合金組成 (%はa t %)	成膜後の 合金層への イオン注入 層の 有無・種類			
		蒸着手段	ミキシン グ手段					
10	無	Ni-Ti-Pt系 ターゲットを用 いた酸素雰囲気 中スパッタ蒸着	無	Ni-40%Ti -1.5%Pt (O含有)	無	1.18	91	電解試験前の断面 組織と比べて基材 界面の組織変化が 何ら認められず、 腐食無し
11	無	Ni, Nb をダブ ルハース方式で 酸素雰囲気中 スパッタ蒸着	Plイオ ンビーム ミキシン グ	同 上	無	1.20	89	同 上
12	無	Ni-Ti-Pt系 ターゲットを用 いたスパッタ蒸 着	Oイオン ビームミ キシング	同 上	無	1.16	90	同 上
13	無	Ni-Ti-Pd系 ターゲットを用 いた窒素雰囲気 中スパッタ蒸着	無	Ni-40%Ti -1.5%Pd (N含有)	Pd イオン 注入層 *2	1.02	94	同 上

*2…Pd イオン注入層の組成：Ni-40%Ti -5.0%Pd (N含有)

*2...Pdイオン注入層の組成: Ni-40%Ti-5.0%Pd (N含有)

	アモルファス合金層の形成条件					電 流 効 率 (%)	電 極 電 位 (V/ SCE)	電解試験後の電解 電極材の断面組織 をSEMで観察し た評価結果
	成膜前の Ti基板表 層へのイオ ン注入層の 有無・種類	成膜条件		アモルファス 合金組成 (%はa t %)	成膜後の 合金層への イオン注入 層の有無・種類			
		蒸着手段	ミキシン グ手段					
14	無	Ni-Ta-Pd系 ターゲットを用 いた窒素雰囲気 中スパッタ蒸着	Arイオ ンビーム ミキシン グ	Ni-40%Ta -1.5%Pd (N含有)	Pd イオン 注入層 * 2	92	1.03	電解試験前の断面 組織と比べて基材 界面の組織変化が 何ら認められず、 腐食無し
15	Nb イオン 注入層	Ni-Nb-Pd系 ターゲットを用 いた窒素雰囲気 中スパッタ蒸着	無	Ni-40%Nb -1.5%Pd (N含有)	Pd イオン 注入層 * 3	92	1.04	同 上
16	同 上	Ni-Nb-Pd系 ターゲットを用 いた窒素雰囲気 中スパッタ蒸着	Arイオ ンビーム ミキシン グ	同 上	同 上	94	1.06	同 上
17	Ta イオン 注入層	Ni-Ta-Pd系 ターゲットを用 いたスパッタ蒸 着	Niイオン ビームミ キシング	Ni-40%Ta -1.5%Pd (N含有)	Pd イオン 注入層 * 2	96	1.02	同 上

* 2...Pd イオン注入層の組成 : Ni-40%Ta -5.0%Pd (N含有)

* 3...Pd イオン注入層の組成 : Ni-40%Nb -5.0%Pd (N含有)

実 施 例

*2...Pdイオン注入層の組成：Ni-40%Ta -5.0%Pd (N含有)

*3...Pdイオン注入層の組成：Ni-40%Nb -5.0%Pd (N含有)

	アモルファス合金層の形成条件					陽極電位 (V/ SCE)	電流効率 (%)	電解試験後の電解 電極材の断面組織 をSEMで観察し た評価結果
	成膜前の Ti基板表 層へのイオ ン注入層の 有無・種類	成膜条件		アモルファス 合金組成 (%はa t %)	成膜後の 合金層への イオン注入 層の 有無・種類			
		蒸着手段	ミキシン グ手段					
18	Ni イオン 注入層	Ni-Ta-Pt系 ターゲットを用 いた窒素雰囲気 中スパッタ蒸着	無	Ni-40%Ta -1.5%Pt (N含有)	無	1.19	92	電解試験前の断面 組織と比べて基材 界面の組織変化が 何ら認められず、 腐食無し
19	同上	Ni-Ta-Pt系 ターゲットを用 いたスパッタ蒸 着	Niイオン ビームミ キシング	同上	無	1.16	90	同上
20	無	Co-Nb系ター ゲットを用いた 窒素雰囲気中ス パッタ蒸着	無	Co-40%Nb (N含有)	Pd イオン 注入層 *4	1.09	94	同上
21	無	同上	Arイオン ビームミ キシング	同上	同上	1.10	93	同上

実施例

*4…Pd イオン注入層の組成：Co-40%Nb-3.0%Pd (N含有)

	アモルファス合金層の形成条件					電 流 効 率 (%)	陽 極 電 位 (V/ SCB)	電 解 試 験 後 の 電 極 材 の 断 面 組 織 を S E M で 観 察 し た 評 価 結 果
	成膜前の Ti基板表 層へのイオ ン注入層の 有無・種類	成 膜 条 件		アモルファス 合金組成 (%はa t %)	成膜後の 合金層への イオン注入 層の有無・種類			
		蒸 着 手 段	ミキシン グ手段					
22	無	Co-Nb系ター ゲットを用いた いたスパッタ蒸 着	Nイオン ビームミ キシング	Co-40%Nb (N含有)	Pdイオン 注入層 *4	95	1.09	電解試験前の断面 組織と比べて基材 界面の組織変化が 何ら認められず、 腐食無し
23	Nbイオン	Co-Nb系ター ゲットを用いた 窒素雰囲気中ス パッタ蒸着	無	同 上	同 上	96	1.11	同 上
24	同 上	同 上	Arイオ ンビーム ミキシン グ	同 上	同 上	93	1.08	同 上
25	同 上	Co-Nb系ター ゲットを用いた スパッタ蒸着	Nイオン ビームミ キシング	同 上	同 上	94	1.09	同 上
*4…Pdイオン注入層の組成：Co-40%Nb-3.0%Pd (N含有)								
実 施 例								

比較例	アモルファス合金層の形成条件					陽極電位 (V/ SCE)	電流効率 (%)	電解試験後の電解 電極材の断面組織 をSEMで観察し た評価結果
	成膜条件		アモルファス 合金組成 (%はa t %)	成膜後の 合金層への イオン注入 層の 有無・種類				
	成膜前の Ti基板表 層へのイオ ン注入層の 有無・種類	蒸着手段						
					ミキシン グ手段			
1	—	マグネトロ ンスパッタ 蒸着	—	Ni-40%Nb -1.5%Pd	—	1.41	87	基材界面での腐食 が全面的にかなり 進行しているのが 確認された
2	無	Ni-Ta-Pt系 ターゲットを用 いたスパッタ蒸 着	Arイオ ンビーム ミキシン グ	Ni-40%Ta -1.5%Pt	無	1.38	91	基材界面での腐食 が一部進行してい るのが確認された
3	—	イオンビーム スパッタ蒸着	—	(Pt-Ir 合金層)	—	1.23	80	基材からPt-Ir 合金層が完全に剥 離した

【0048】表1～表7から明らかなように実施例1～25の電解電極材は、Ti基材界面での腐食が観察されず、優れた耐食性及び耐久性を有することがわかる。これは、アモルファス合金層に窒素又は酸素を含有させているため該合金層でのピンホールの発生が抑制されていることによるものである。また、飽和かんこう電極を基準電位とした時の陽極電位が1.00～1.20V/SCEの範囲において電流効率がいずれも85%以上であり、比較的低い陽極電位において高い電流効率を示すことがわかる。

【0049】これに対し、比較例1、2の電解電極材

は、アモルファス合金層に窒素又は酸素を含有しないため該合金層にピンホールが発生し、このピンホールを通して電解液が侵入してTi基材界面で腐食が進行している。また、比較例3の電解電極材は、Pt-Ir合金層自体の耐食性や耐久性が劣るためTi基材界面での腐食が大きく進行してPt-Ir合金層の剥離にまで至っている。

【0050】

【発明の効果】以上詳述した如く、本発明によれば比較的低い陽極電位において高い電流効率を示し、かつ優れた耐食性及び耐久性を有する電解電極材及びその製造方

法を提供することができる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.